

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10114702 A**

(43) Date of publication of application: **06.05.98**

(51) Int. Cl

C07C 55/14
B01J 31/02
C07B 63/00
C07C 29/48
C07C 29/86
C07C 33/05
C07C 51/27
C07C 51/48
C07C 53/122
C07C 55/02
C07C 63/06
C07C 63/16
C07C 63/24
C07C 63/26
C07D213/79
// C07B 61/00

(21) Application number: **09216506**

(22) Date of filing: **11.08.97**

(30) Priority: **20.08.96 JP 08218693**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **HIRAI NARIHISA**

**(54) SEPARATION OF OXIDATION REACTION
PRODUCT AND OXIDATION CATALYST**

(57) Abstract:

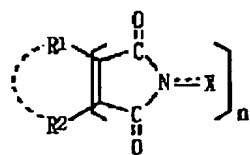
PROBLEM TO BE SOLVED: To separate an oxidation reaction product and an oxidation catalyst from an oxidation reaction mixture in high efficiency without causing the decomposition of the oxidation catalyst.

SOLUTION: A substrate (e.g. hydrocarbon) is oxidized by using an imide compound such as N-hydroxyphthalimide expressed by the formula (1) (R^1 and R^2 are each H or a

substituent such as a halogen atom or bonded together to form a double bond or an aromatic or non-aromatic 5 to 12-membered ring; X is O or OH; (n) is 1-3) as an oxidation catalyst. The oxidation reaction product (e.g. adipic acid, benzoic acid or butenediol) and the oxidation catalyst are separated from the obtained reaction mixture by using an aqueous solvent containing at least water (e.g. water) and a non-aqueous solvent (e.g. methyl benzoate or benzonitrile) separable from the aqueous solvent.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO







(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114702

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 55/14

C 0 7 C 55/14

B 0 1 J 31/02

1 0 2

B 0 1 J 31/02

1 0 2 Z

C 0 7 B 63/00

C 0 7 B 63/00

B

C 0 7 C 29/48

C 0 7 C 29/48

29/86

29/86

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-216506

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-218693

(32) 優先日 平8(1996) 8月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 弁理士 鋤田 充生

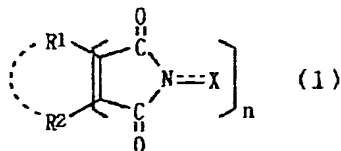
(54) 【発明の名称】 酸化反応生成物と酸化触媒との分離方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化反応混合物から、酸化触媒を分解させることなく、酸化反応生成物と酸化触媒とを効率よく分離する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるN-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を酸化触媒とし、基質(炭化水素など)を酸化して得られる反応混合物において、少なくとも水を含む水性溶媒(水など)と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒(安息香酸メチル、ベンゾニトリルなど)とを用いて、酸化反応生成物(アジピン酸、安息香酸、ブテンジオールなど)と酸化触媒とを分離する。

【化1】



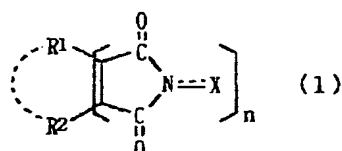
(式中、R¹及びR²は、水素原子、ハロゲン原子などの置換基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、

芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成してもよい。XはO又はOHを示し、nは1～3)

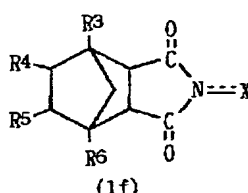
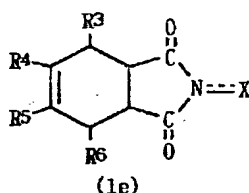
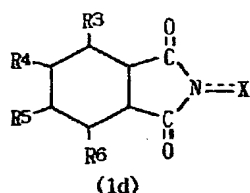
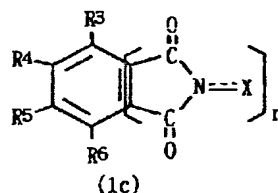
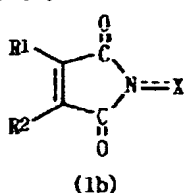
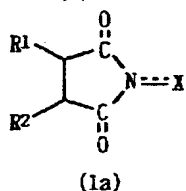
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるイミド化合物を酸化触媒とし、基質を酸化して得られる反応混合物から、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、酸化反応生成物を水性溶媒層に、酸化触媒を非水溶性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法。

【化1】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、*



(式中、R³～R⁶は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R¹、R²、Xおよびnは前記に同じ)

【請求項4】 基質が、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類又は複素環化合物である請求項1記載の分離方法。

【請求項5】 炭化水素類が、(1)置換基を有していてもよい、飽和又は不飽和脂肪族炭化水素、(2)置換基を有していてもよい、飽和又は不飽和脂環族炭化水素、(3)非芳香族性環を含む縮合環式化合物、(4)三級炭素原子を含む橋かけ環式炭化水素、(5)メチル基含有芳香族炭化水素である請求項4記載の分離方法。

【請求項6】 不飽和脂肪族炭化水素が、共役ジエン又は不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物である請求項5記載の分離方法。

【請求項7】 脂環族炭化水素が、置換基を有していてもよい3～30員環のシクロアルカン類である請求項5記載の分離方法。

【請求項8】 アルコール類が、一級又は二級アルコール類である請求項4記載の酸化反応生成物と酸化触媒の分離方法。

*ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す)

【請求項2】 一般式(1)で表されるイミド化合物において、R¹およびR²が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成する請求項1記載の分離方法。

【請求項3】 一般式(1)で表されるイミド化合物が、下記式(1a)～(1f)で表される化合物である請求項1記載の分離方法。

【化2】

【請求項9】 基質が、シクロアルカン、シクロアルカノール又はシクロアルカノンから選ばれた少なくとも一種である請求項4記載の分離方法。

【請求項10】 基質が非水溶性の化合物である請求項4記載の分離方法。

【請求項11】 反応生成物としてカルボン酸を含む反応混合物から、カルボン酸と酸化触媒とを分離する方法であって、水と水に対して非相溶性の有機溶媒とを用い、塩基性物質により生成したカルボン酸の塩を水層に、酸化触媒を有機層にそれぞれ分配する請求項1記載の分離方法。

【請求項12】 非水溶性溶媒が、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物又はニトリル類から選択された少なくとも一種である請求項1記載の分離方法。

【請求項13】 非水溶性溶媒が、(1)脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素、(2)ハロゲン化炭化水素、

(3)脂肪族、脂環族又は芳香族アルコール、(4)脂肪族又は脂環族ケトン、(5)脂肪族又は芳香族エステル化合物、(6)脂肪族又は芳香族ニトロ化合物、

(7)芳香族ニトリル類から選択された少なくとも一種である請求項12記載の分離方法。

【請求項14】 少なくとも水を含む水性溶媒と非水溶

性溶媒との割合が、前者／後者（重量比）＝0.1／1～10／1である請求項1記載の分離方法。

【請求項15】 酸化反応生成物の沸点が、0～500℃の化合物である請求項1記載の分離方法。

【請求項16】 酸化反応生成物の沸点が、150～500℃の化合物である請求項1記載の分離方法。

【請求項17】 基質が、5～20員環の非芳香族性環を有する脂環族炭化水素類又はこの炭化水素類に対応するアルコール類若しくはケトン類から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項1記載の分離方法。

【請求項18】 N-ヒドロキシフタルイミドを酸化触媒とし、5～16員環の脂環族炭化水素類又はこの炭化水素類に対応するアルコール類若しくはケトン類から選ばれた少なくとも一種の化合物を酸化して得られる反応混合物から、水と水に対して非相溶性の有機溶媒とを用い、N-ヒドロキシフタルイミドを有機層に、酸化反応生成物又はその塩を水層にそれぞれ分配する請求項1記載の分離方法。

【請求項19】 N-ヒドロキシフタルイミドを酸化触媒とし、シクロヘキサン、シクロヘキサノール又はシクロヘキサノンから選ばれた少なくとも一種の化合物を酸化して得られるアジピン酸を含む反応混合物から、水と水に対して非相溶性の有機溶媒とを用い、N-ヒドロキシフタルイミドを有機層に、アジピン酸又はその塩を水層にそれぞれ分配する請求項1記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を酸化触媒とし、基質を酸化して得られる反応混合物より、酸化反応生成物又はその塩と酸化触媒とを分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、アミン又は複素環化合物などの基質を分子状酸素と接触させて酸化する際の触媒としてN-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物が知られている（特開平8-38909号公報）。この触媒を用いる酸化反応では、温和な条件下、排ガス処理を特に必要とせず高い転化率及び選択率で有効にアルコール類、アルデヒド類、ケトン類及び有機酸類などの酸化反応物を製造することができる。このような、酸化反応生成物を反応混合物より分離する方法として、一般的に蒸留が行われている。

【0003】 酸化反応生成物が低沸点（例えば、50～150℃）の化合物であり、基質も沸点が低い場合、酸化反応生成物を反応混合物から分離する方法として蒸留を行うと、基質も沸点が低いため、純度や収率が悪くなる。一方、酸化反応生成物が高沸点（例えば、150～500℃）の化合物の場合、酸化反応生成物を反応混合物から分離する方法として蒸留を行うと、高温に加熱するため、酸化触媒が分解するおそれがある。前記イミ

ド化合物は分解温度が低く、例えば、N-ヒドロキシフタルイミドの分解温度は約230℃である。そのため、高沸点の酸化反応生成物を蒸留により分離する方法では、酸化触媒が熱分解するおそれがあり、酸化触媒を再利用することができずコスト高となる。また、酸化触媒の熱分解物が反応生成物の品質を低下させるおそれもある。このように、酸化反応生成物の沸点の如何に拘わらず、酸化反応生成物を反応混合物から蒸留により分離する方法は必ずしも適切ではない。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を酸化触媒とし、炭化水素類などの基質を酸化して得られる反応混合物から、酸化触媒を分離して有効に利用する方法を提供することにある。

【0005】 本発明の他の目的は、酸化反応生成物が高沸点の化合物であっても、イミド化合物の分解を抑制しながら、イミド化合物を効率よく分離でき、イミド化合物を再利用することができる方法を提供することにある。

【0006】 本発明のさらに他の目的は、反応生成物の沸点の如何に拘わらず、基質の酸化により得られる反応混合物から、酸化反応生成物と酸化触媒とを効率よく分離できる方法を提供することにある。

【0007】 本発明の別の目的は、酸化反応混合物から、酸化反応生成物と酸化触媒とを温和な条件下、簡単な操作で分離できる方法を提供することにある。

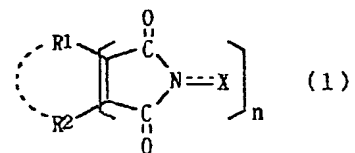
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を酸化触媒とする酸化反応において、少なくとも水を含む水性溶媒と非水溶性溶媒とを抽出溶媒として用いると、酸化反応生成物が水性溶媒層に効率よく移行し、酸化触媒が非水溶性溶媒層に効率よく移行することを見だし、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、本発明の分離方法は、一般式（1）で表されるイミド化合物を酸化触媒とし、基質を酸化して得られる反応混合物から、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、酸化反応生成物を水性溶媒層に、酸化触媒を非水溶性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法である。

【0010】

【化3】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。X は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、n は 1~3 の整数を示す)

イミド化合物として、例えば、N-ヒドロキシフタル酸インミドなどのN-ヒドロキシイミド化合物などが挙げられる。基質としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類又は複素環化合物などが使用できる。このような基質を用いると、基質に対応する酸化反応物(例えば、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類又はカルボン酸類など)が生成する。また、少なくとも水を含む水性溶媒(以下、「親水性溶媒」又は「水性溶媒」と称する場合がある)として、水などが使用でき、非水溶性溶媒(以下、「疎水性溶媒」又は「疎水性有機溶媒」と称する場合がある)として、炭化水素類、ケトン類、エステル類又はニトリル類などが使用できる。

【0011】

【発明の実施の形態】

【イミド化合物】前記一般式(1)で表されるイミド化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ペプチル、オクチル、デシル基などの炭素数 1~10 程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、

例えば、炭素数 1~6 程度、特に炭素数 1~4 程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0012】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ*

*シ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数 1~10 程度、好ましくは炭素数 1~6 程度、特に炭素数 1~4 程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0013】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が 1~10 程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が 1~6 程度、特に 1~4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

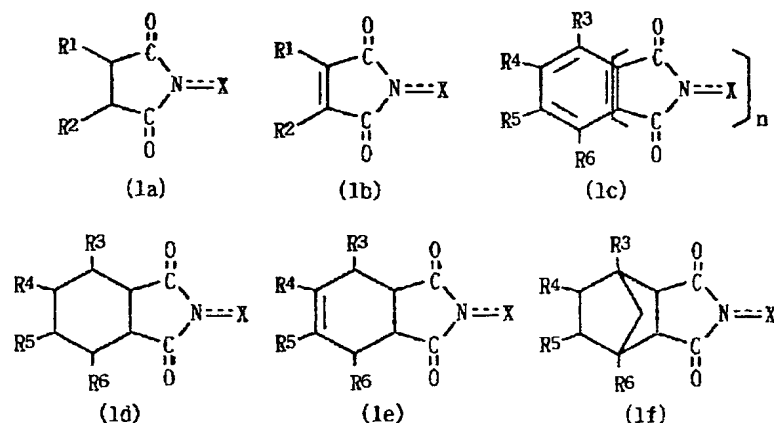
【0014】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数 1~6 程度のアシル基が例示できる。

【0015】前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記一般式(1)において、 R^1 および R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5~12 員環、特に 6~10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0016】好ましいイミド化合物には、下記式(1a)~(1f)で表される化合物が含まれる。

【0017】

【化4】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ

ル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R¹、R²、Xおよびnは前記に同じ)

置換基R³～R⁶において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基R³～R⁶は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0018】前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示し、nは、通常、1～3程度、好ましくは1又は2である。一般式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

【0019】前記一般式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントラカルボン酸-1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレントラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0020】好ましいイミド化合物としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミドなど)、脂環族多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物(例えば、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレントラカルボン酸イミドなど)などが挙げられる。これらのイミド化

合物は、高い酸化能を有している。一方、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離する点において、好ましいイミド化合物としては、前記イミド化合物のうち、疎水性溶媒に対して親和性又は溶出性の高いイミド化合物、例えば、脂環族多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物などが挙げられる。特に好ましい化合物には、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0021】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンN H₂OHとを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0022】【助触媒】酸化触媒は、一般式(1)で表されるイミド化合物だけでなく、一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒として、遷移金属化合物(例えば、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、及びヘテロポリ酸又はその塩など)やホウ素化合物などで構成されるものが挙げられる。

【0023】助触媒としての共酸化剤には、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などの周期表13族元素(ホウ素B、アルミニウムAlなど)を含む化合物が含まれる。共酸化剤は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。

【0024】前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素(例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素)、4族元素(チタンTi、ジルコニウムZrなど)、5族元素(バナジウムV、ニオブNbなど)、6族元素(クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど)、7族元素(マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど)、8族元素(鉄Fe、ルテニウムRuなど)、9族元素(コバルトCo、ロジウムRhなど)、10族元素(ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど)、11族元素(銅Cuなど)などが挙げられる。好ましい元素には、Ce, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Cuなどが含まれる。

【0025】助触媒は、前記元素を含み、かつ酸化能を有する限り特に限定されず、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物、複酸化物、酸素酸またはその塩;有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物;前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やヘテロポリ酸又はその塩などである場合が多い。

【0026】また、ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物、窒素化合物、ハロゲン化物又はホウ酸エステルなどが挙げられ

る。好ましいホウ素化合物には、水素化ホウ素、オルトホウ酸などのホウ酸又はその塩など、特にホウ酸が含まれる。これらの共酸化剤は一種又は二種以上使用できる。

【0027】[基質] 前記酸化触媒の存在下、基質を分子状酸素と接触させて酸化させると、対応する酸化反応生成物が効率よく生成する。

【0028】基質には、酸化可能な部位を有する種々の化合物、例えば、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類または複素環化合物に加えて、エタンチオール、フェニルメタンチオールなどのチオール類；ジエチルスルフィド、メチルプロピルスルフィド、ジフェニルスルフィドなどのスルフィド類；ホルムアミド、アセトアミドなどのアミド類などが挙げられる。好ましい基質には、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類などが含まれる。

【0029】炭化水素類は、酸化可能な部位を有していればよく、例えば、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂環族炭化水素類、完全又は部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合環式炭化水素類、三級炭素原子（メチン炭素）を含む橋かけ環式炭化水素類、メチル基含有芳香族炭化水素類などが挙げられる。

【0030】飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類としては、例えば、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカンなどのC₄₋₂₀飽和炭化水素；2-ブテン、イソブテンなどのC₄₋₂₀オレフィン炭化水素；ブタジエン（1, 3-ブタジエン）、イソプレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）などの共役ジエン類などの直鎖及び分枝状の脂肪族炭化水素（好ましくは、イソブタンなどの分枝状飽和炭化水素、イソブテンなどの分枝状不飽和炭化水素、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類など）などが例示される。飽和又は不飽和脂環族炭化水素類には、例えば、シクロアルカン類（例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロオクタデカン、シクロエイコサン、シクロドコサン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタンなど）、環状オレフィン類（例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセンなど）、シクロアルカジエン類（例えば、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエンなどのシクロヘプタジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどのシクロオクタジエンなど）、シクロアルカトリエン類（例えば、シクロオクタトリエンなど）、シクロアルカテトラエン類（例え

ば、シクロオクタテトラエンなど）などが挙げられる。好ましい脂環族炭化水素類には、3~30員環、好ましくは3~25員環、特に3~20員環（例えば5~20員環、とりわけ5~16員環）が含まれる。

【0031】縮合多環式炭化水素類又は橋かけ環式炭化水素類などの多環式炭化水素類は、少なくとも一つのメチリジン基（すなわち、メチン炭素-水素結合-C₁H<）を橋頭位及び／又は接合位（環と環との接合位）に有する化合物が含まれる。完全又は部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合多環式炭化水素類には、例えば、アセナフテン、フルオレン、テトラリン、インデン、インダン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロフェナレン、パーヒドロアセナフチレン、デカリン、ヘキサヒドロインダンなどが挙げられ、5ないし8員環（特に5又は6員環）が縮合している場合が多い。橋架け環式炭化水素類には、例えば、二環式炭化水素（例えば、ピナン、ピネン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ビシクロ[3. 2. 1]オクタン、ビシクロ[4. 3. 2]ウンデカンなど）、三環式炭化水素（例えば、アダマンタン、エキソトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、エンドトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンなど）、四環式炭化水素（例えば、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカンなど）などの他、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなどのジエンの二量体、これらの二量体の水素添加物（例えば、ジシクロヘキサン、ジシクロペンタンなど）およびこれらの誘導体やテルペン類（例えば、単環式モノテルペン、二環式モノテルペン、単環式セスキテルペン、二環式セキステルペン、三環式セキステルペン、ジテルペン、トリテルペン、テトラテルペン、ポリテルペンおよびこれらの誘導体など）などが挙げられる。橋架け環式炭化水素類としては、環を構成する炭素数が7~16程度（特に炭素数6~14程度）の二環式ないし四環式炭化水素（例えば、ピナン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタンなど）を用いる場合が多い。

【0032】メチル基含有芳香族炭化水素類は、少なくとも一つのメチル基が芳香族性環に置換した化合物であればよく（例えば、1~10、好ましくは1~8程度）、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環のいずれであってもよい。メチル基含有芳香族炭化水素類には、例えば、トルエン、（o-, m-, p-）キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、4-t-ブチル-1-メチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレンなどの1~6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素又はジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジベンジル、スチルベンなどのジ又はトリアリールーC₁₋₃アル

カンなどが挙げられる。好ましいメチル基含有芳香族性化合物には、メチル基の置換数が、分子中1~4個程度のC₆₋₁₀芳香族炭化水素などが含まれる。

【0033】前記炭化水素類は、その炭化水素の種類に応じて、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、オキソ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基などが置換していてもよい。

【0034】好ましい炭化水素類には、(1) 共役ジエン類(例えば、ブタジエン、イソプレンなど) (2) 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物(例えば、2-ブテンなどのC₄₋₂₀オレフィン炭化水素など)、(3) 脂環族炭化水素(例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの5~16員環のシクロアルカン又はシクロヘキセンなどの5~16員環のシクロアルケンなど)、(4) 非芳香族性環(例えば、シクロアルカン環又は複素環)を含む縮合環式化合物(例えば、デカリン、テトラリンなど)、(5) 三級炭素原子(メチン炭素)を含む橋かけ環式炭化水素(例えば、アダマンタン、ノルボルネンなど)、(6) メチル基含有芳香族炭化水素(例えば、トルエン、(o-, m-, p-)キシレンなどのメチル基の置換数が、分子中1~4個程度のC₆₋₁₀芳香族炭化水素など)などが含まれる。

【0035】前記炭化水素類の酸化により、対応するアルコール類、アルデヒド類、ケトン類又は有機カルボン酸類などの酸化物が生成する。例えば、共役ジエン類の酸化により、対応するアルケンジオール類が生成する。例えば、ブタジエンの酸化により生成する酸化物は、ブテンジオール類(2-ブテン-1, 4-ジオール又は1-ブテン-3, 4-ジオールのシス体又はトランス体)であり、特にヒドロキシル基の位置は制限されない。

【0036】飽和脂環族炭化水素類は、酸化の程度に応じて、ヒドロキシル基を有する誘導体、カルボニル基を有する誘導体となり、さらには、ジカルボン酸が生成する。例えば、シクロヘキサンの酸化により、シクロヘキサノール、シクロヘキサノンが生成し、さらには、アジピン酸が生成する。そのため、シクロアルカン、シクロアルカノール、シクロアルカノンから選ばれた少なくとも一種の化合物を基質として用いることにより、対応するジカルボン酸を得ることができる。

【0037】縮合環式炭化水素又は橋かけ環式炭化水素の酸化により、対応する酸化物(ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類)、特にケトン類やアルコール類が生成する。三級炭素原子を複数個有する橋かけ環式炭化水素を酸化すると、モノアルコールの他、条件により、前記複数の三級炭素原子にヒドロキシル基が結合した対応するポリオールが生成する。例えば、アダマンタンの酸化により、アダマンタノール、アダマン

タンポリオール(アダマンタンジオール、アダマンタントリオールなど)が生成する。

【0038】メチル基含有芳香族炭化水素の酸化により、対応する酸化物(アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類)、特にカルボキシル基含有芳香族性化合物が生成する。例えば、トルエン、(o-, m-, p-)キシレンの酸化により、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が生成する。

【0039】アルコール類には、前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族一価アルコール類、脂肪族多価アルコール類、脂環族一価アルコール類、脂環族多価アルコール類又は芳香族アルコール類などが含まれる。

【0040】脂肪族一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ミリスチルアルコール、1-ヘキサデカノールなどのC₁₋₂₀飽和脂肪族アルコール;アリルアルコール、クロチルアルコール、プロバルギルアルコール、シトロネロール、ゲラニオールなどの不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。脂肪族多価アルコール類には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ピナコール、グリセリンなどが挙げられる。脂環族一価アルコール類には、例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロウンデカノール、シクロドデカノール、シクロテトラデカノール、シクロエイコサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロオクテン-1-オール、シクロゲラニオール、ボルネオール、メントールなどの5~30員環の脂環族一価アルコールなどが挙げられる。好ましい脂環族一価アルコール類には、5~30員環、好ましくは5~25員環、特に5~20員環(例えば、5~16員環)の化合物が含まれる。脂環族多価アルコール類には、例えば、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオールなどが挙げられ、芳香族アルコール類には、例えば、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどが挙げられる。

【0041】これらのアルコールのうち一級又は二級アルコールが好ましく、脂肪族アルコール、脂環族アルコール及び芳香族アルコールのいずれであってもよい。

【0042】好ましいアルコール類には、(1) 不飽和結合に隣接する部位にヒドロキシル基を有する化合物

(例えば、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ベンズヒドロールなどの不飽和脂肪族アルコールや芳香族アルコールなど)、(2)脂環族アルコール(例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのC₅₋₁₆シクロアルカノールなど)、(3)三級炭素原子(メチン炭素)を有する脂環族アルコール(例えば、ボルネオールなど)などが含まれる。

【0043】これらのアルコール類の酸化により、対応するアルデヒド類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、脂環族アルコール類は、酸化の程度に応じて、対応する脂環族ケトン類又は多価カルボン酸類が生成する。例えば、2-メチルシクロヘキサノールの酸化により、2-メチルシクロヘキサノン、さらには、2-メチルアジピン酸が生成する。

【0044】アルデヒド類には、前記炭化水素類のアルデヒド誘導体が含まれ、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサノール、オクタアルデヒド、ノナアルデヒドなどのC₁₋₂₀飽和脂肪族アルデヒド;アクロレイン、ゲラニアル、シトロネラルなどの不飽和脂肪族アルデヒド;グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、スベリンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド類などの他、例えば、ベンズアルデヒド、オキシベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、サルチルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフチルアルデヒド、バニリン(バニルアルデヒド)、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド;ホルミルシクロヘキサノールなどの脂環族アルデヒド;ニコチンアルデヒド、フルフラールなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

【0045】アルデヒド類の酸化により、対応するカルボン酸が生成する。例えば、アジピンアルデヒドの酸化により、アジピン酸が生成する。

【0046】ケトン類には、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、脂肪族ケトン類、脂環族ケトン類、芳香族ケトン類、複素環ケトン類などが含まれる。脂肪族ケトン類には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ピナロンなどのC₂₋₂₀脂肪族ケトンなどが含まれる。脂環族ケトン類には、例えば、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノン、シクロテトラデカノン、シクロオクタデカノン、シクロエイコサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2-エチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、シクロヘキサンジオン、シクロペンテ

10

20

30

40

50

ノン、シクロヘキサノン、シクロオクテノン、シクロデセノン、メントン、カンファーなどの4~30員環の脂環族ケトン(環状ケトン)などが含まれる。好ましい脂環族ケトン類には、5~20員環、特に5~16員環の化合物が含まれる。芳香族ケトン類には、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、1-ナフタレノンなどの芳香族ケトンなどが挙げられる。複素環ケトン類には、例えば、インデン-1-オン、1,2,3-インダントリオン、フルオレン-9-オン、4-ピラノンなどの複素環ケトンなどが挙げられる。

【0047】ケトン類の酸化により、対応するカルボン酸が生成する。例えば、ジエチルケトンの酸化により、酢酸とプロピオン酸が生成し、シクロオクタノンの酸化により、スベリン酸が生成する。

【0048】アミン類としては、一級又は二級アミンが好ましく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン類;シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環族アミン類;ベンジルアミン、トリイジンなどの芳香族アミン類などが例示される。アミン類の酸化により、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。

【0049】複素環化合物としては、(a)非芳香族性複素環化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素(例えば、ピラン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、キサテン、クロマン、イソクロマンなど)、及び非芳香族性複素環にアルキル基(例えば、メチル、エチル基などの炭素数1~6程度のアルキル基など)が置換している、前記非芳香族性複素環化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素、(b)芳香族性複素環を有し、且つ芳香族性複素環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する複素環化合物(例えば、2-メチルフラン、2,5-ジメチルフラン、2-メチルチオフェン、2,5-ジメチルチオフェン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、3-エチルピリジン、2-メチルキノリンなどの、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された1~3個のヘテロ原子を含む芳香族性複素環に炭素数1~6程度のアルキル基が置換している複素環化合物など)などが例示される。これらの複素環化合物の酸化により、対応するアルコール類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、前記複素環化合物(a)を酸化すると、非芳香族性複素環において、ヘテロ原子(例えば、酸素、硫黄又は窒素原子など)の隣接位のメチレン基がカルボニル基に変換され、対応するカルボニル基を有する化合物が生成する。また、前記複素環化合物

(b)を酸化すると、芳香族性複素環の隣接位にメチル基を有する化合物からは、対応する複素環アルデヒド又は複素環カルボン酸が生成し、芳香族性複素環の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、対応する複素環ケトンが生成する。

【0050】これらの酸化反応生成物のうち、好ましい化合物には、少なくとも水を含む水性溶媒に対して親和性又は溶出性を有する化合物、例えば、炭素数1～12程度の脂肪族又は脂環族カルボン酸類（特に、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸、とりわけ脂肪族多価カルボン酸）；複素環カルボン酸類（例えば、ピコリン酸など）；炭素数1～20程度、好ましくは2～15程度のアルコール類、特に、炭素数2～4程度の脂肪族一価アルコール（例えば、t-ブタノールなど）、及びポリオール類（例えば、前記共役ジエン類の酸化により生成するプテンジオールなどのアルケンジオール；三級炭素原子を複数個有する橋かけ環式炭化水素の酸化により生成するアダマンタンポリオールなどの橋かけ環を有するポリオール類などのポリオール類）などが含まれる。また、塩の形成により容易に水層に移行できることから、前記炭素数1～12程度のカルボン酸類以外のカルボン酸類、例えば、炭素数7～16程度の芳香族カルボン酸（例えば、安息香酸など）、炭素数13～20程度の脂肪族又は脂環族カルボン酸なども好ましい。

【0051】酸化反応生成物の沸点は特に限定されず、例えば0～500℃程度である。本発明の方法では、酸化反応生成物が150～500℃程度の高い沸点を有していても、イミド化合物の分解を抑制でき、酸化反応生成物とイミド化合物とを効率よく分離できる。

【0052】なお、前記一般式(1)で表されるイミド化合物を用いる酸化反応では、比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、イミド化合物や基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは40～200℃程度であり、通常、40～150℃（例えば、50～100℃）程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm（例えば、1.5～80atm）、好ましくは2～70atm、さらに好ましくは5～50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。

【0053】本発明の方法では、少なくとも水を含む水性溶媒と非水溶性溶媒とを用いて、酸化反応生成物と酸化触媒とをそれぞれの溶媒層に抽出して、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離させる。すなわち、酸化反応生成物と酸化触媒は、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、

反応混合物を振盪などの処理をし分液させることにより、酸化反応生成物を水性溶媒層に、酸化触媒を非水溶性溶媒層にそれぞれ分配させ分離することができる。このような抽出方法では、特に高温加熱を必要としないので、酸化触媒を分解させることなく、温和な条件下、簡単な方法で有効に分離でき、酸化触媒を再利用することができる。また、酸化反応生成物が高沸点の化合物であっても、酸化反応生成物と酸化触媒とを効率よく分離でき、酸化触媒を再利用することができる。

10 【0054】[少なくとも水を含む水性溶媒] 少なくとも水を含む水性溶媒としては、水を主成分とする水性溶媒が使用できる。この水性溶媒には、水と他の水溶性有機溶媒（例えば、メタノールなどのC₁₋₃アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどのエーテル類など）との混合溶媒などが含まれる。混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水に対して、例えば、0～25重量%（通常0～10重量%）程度である。好ましい水性溶媒として、水が挙げられる。なお必要に応じて、カルボン酸塩を生成させる場合、塩基性物質を含む水溶液を用いてもよい。

20 【0055】[非水溶性溶媒] 非水溶性溶媒は、前記水性溶媒に対して分液可能であればよく、例えば、炭化水素類（例えば、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など）、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物、ニトリル類、これらの混合溶媒などが挙げられ、酸化反応生成物又は酸化触媒の種類などに応じて適当に選択できる。これらの疎水性溶媒は、酸化反応終了後に反応混合物に添加してもよく、反応溶媒として用いてもよい。疎水性溶媒を反応溶媒として用いた場合、酸化反応後は、水性溶媒に対する分液溶媒として用いることができる。また、基質として疎水性基質（例えば、炭化水素類、ケトン類など）を用いる場合、基質を反応溶媒として利用すると、酸化反応後は、残存する基質を水性溶媒に対する分液溶媒として利用してもよい。

30 【0056】炭化水素類として、例えば、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類又はハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。脂肪族炭化水素類には、例えば、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカンなどの炭素数5～15の脂肪族炭化水素などが挙げられる。好ましい脂肪族炭化水素類には、炭素数5～12（特に炭素数6～10）の炭化水素などが含まれる。脂環族炭化水素類には、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの炭素数5～15の脂環族炭化水素などが挙げられる。好ましい脂環族炭化水素類には、炭素数5～12の脂環族炭化水素などが含まれる。芳香族炭化水素類には、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン

ン、クメン、(o-, m-, p-) キシレンなどの炭素数6~12の芳香族炭化水素などが挙げられる。ハロゲン化炭化水素類には、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロジフルオロメタン(フレオン)、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロプロパン、ジクロロペンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどが挙げられる。

【0057】アルコール類として、前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族アルコール類、脂環族アルコール類又は芳香族アルコール類などが挙げられる。脂肪族アルコール類には、例えば、ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、メチルヘキサノール、エチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどの炭素数4~15の脂肪族一価アルコールなどが挙げられる。脂環族アルコール類には、例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノールなどの炭素数5~15の脂環族アルコールなどが挙げられる。芳香族アルコール類には、例えば、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの炭素数6~12の芳香族アルコールなどが例示される。

【0058】ケトン類として、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、脂肪族ケトン類又は脂環族ケトン類などが挙げられる。ケトン類には、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの炭素数4~15の脂肪族ケトン；シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノンなどの炭素数5~15の脂環族ケトンなどが例示される。

【0059】エステル類として、炭素数3~20のエステル化合物、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸アミル、吉草酸エチル、ヘキサノ酸エチル、ヘプタン酸エチル、オクタン酸エチル、デカン酸エチルなどのC₂₋₁₀カルボン酸-C₁₋₁₀アルキルエステル；酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロオクチルなどのC₂₋₄カルボン酸-C₅₋₁₀シクロアルキルエステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニルなどのアリールエステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのC₇₋₁₂芳香族カルボン酸-C₁₋₁₀アルキルエステルなどのエステル化合物などが挙げられる。

【0060】ニトロ化合物として、炭素数2~10のニトロ化合物、例えば、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロペンタンなどの脂肪族ニトロ化合物；ニトロベン

ゼン、ジニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレンなどの芳香族ニトロ化合物などが挙げられる。

【0061】ニトリル類としては、炭素数7~12のニトリル類、例えば、ベンゾニトリルなどのC₇₋₁₂芳香族ニトリル類などが挙げられる。

【0062】好ましい非水溶性溶媒には、例えば、炭化水素類、ケトン類、エステル類又はニトリル類などが含まれる。さらに好ましくは、炭素数5~15の炭化水素類(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなど)、炭素数4~15のケトン類(例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、炭素数3~20のエステル化合物(例えば、酢酸エチル、酢酸フェニル、安息香酸メチルなど)、炭素数7~12のニトリル類(例えば、ベンゾニトリルなど)などが含まれる。

【0063】親水性溶媒と疎水性溶媒との割合は、酸化反応生成物と酸化触媒の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、前者/後者(重量比)=0.1/1~10/1、好ましくは0.2/1~5/1、さらに好ましくは、0.3/1~3/1程度であり、通常、0.5/1~2/1程度である。

【0064】また、親水性溶媒と疎水性溶媒とを用いた反応混合物を抽出する回数は、酸化反応生成物と酸化触媒の種類に応じて適当に選択でき、例えば、1~5回程度、通常、1~3回程度行うことができる。

【0065】この抽出操作により、親水性基を有する酸化反応生成物は水性溶媒層に、酸化触媒のイミド化合物は疎水性溶媒層にそれぞれ移行し、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離できる。酸化触媒は抽出溶媒とともに、反応系に循環又は再利用してもよい。この場合、基質として、反応溶媒としても機能する非水溶性基質を用いると、酸化反応により残存する基質を水性溶媒に対して分液可能な疎水性溶媒として機能させることができるので、基質も有効に利用できる。このような非水溶性基質としては、例えば、炭化水素類(例えば、脂肪族、脂環族又はメチル基含有芳香族炭化水素類など)、ケトン類(例えば、脂肪族又は脂環族ケトン類など)などが挙げられる。基質が水溶性の場合、酸化反応生成物とともに水性溶媒層に抽出される。

【0066】水性溶媒と疎水性有機溶媒とを用いた分液操作により、抽出された酸化触媒、基質又は酸化反応生成物などは、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどや、これらを組合わせた方法により回収することができる。

【0067】また、上記と同様の方法で、必要に応じて、助触媒を分離してもよい。

【0068】なお、酸化反応生成物が有機カルボン酸(例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸など脂肪族カルボン酸；安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など芳香族カルボン酸などのカルボン酸)

10

20

30

40

50

の場合、必要に応じて、塩基を用い、有機カルボン酸を塩にすることにより、有機カルボン酸塩を水性溶媒層に効率よく移行させることができる。なお、抽出されたカルボン酸塩に、酸を添加することにより、遊離の有機カルボン酸を生成させることができる。塩基には、無機塩基又は有機塩基などが使用できる。無機塩基には、例えば、アンモニア；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが含まれる。有機塩基には、例えば、アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン；ピリジン、モルホリンなどの複素環式アミンなど）などの塩基性窒素原子を含む化合物などが含まれる。

【0069】カルボン酸は、塩基性物質の添加やPH調整して抽出でき、抽出系のPHは、例えば、5～10程度、好ましくは6～8程度の範囲から選択できる。

【0070】塩基性物質の添加量は、酸化反応生成物の種類などに応じて、カルボン酸1当量に対して、例えば、0.5当量以上（例えば、0.7～5当量）、好ましくは0.8～3当量（例えば、0.9～1.5当量程度）、さらに好ましくは0.8～1.5当量程度（例えば、0.9～1.2当量程度）である。

【0071】なお、前記酸化触媒が弱酸性の場合、塩基性物質の添加量が多すぎると、カルボン酸と酸化触媒との分離効率が低下する場合がある。

【0072】カルボン酸塩から遊離の有機カルボン酸を生成するための酸として、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）又は有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸若しくはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸など）が挙げられる。

【0073】本発明において、抽出に際しては加温してもよく、抽出温度は、例えば、0～100℃、好ましくは5～50℃程度、さらに好ましくは10～35℃程度であり、通常、15～30℃程度の温度で抽出する場合が多い。また、必要に応じて、抽出効率を高めるため、剪断力を作用させてもよく、常圧又は加圧下で抽出してもよい。

【0074】本発明の方法では、少なくとも水を含む水性溶媒と非水溶性溶媒とを用いる抽出方法で、酸化反応生成物と酸化触媒とを効率よく分離できるとともに、酸化触媒及び／又は基質を有効に再利用できるので、工業的に酸化反応生成物を分離精製する上で、経済性及び安全性などの点から極めて有用である。

【0075】

【発明の効果】本発明の方法は、一般式（1）で表される酸化触媒下、基質を酸化して得られる反応混合物から、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離させるため、酸化触媒を分解させることなく、酸化触媒を有効に利用できる。また、酸化反応生成物が高沸点の化合物であっても、酸化触媒を分解させることなく、酸化触媒を効率よく分離して再利用することができる。さらに、酸化反応生成物の沸点の如何に拘わらず、酸化反応生成物と酸化触媒とを効率よく分離できる。しかも、高温加熱を特に必要とせず、温和な条件下、簡単な操作で酸化反応生成物と酸化触媒とを分離できる。

【0076】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0077】実施例1

シクロヘキサン2.548g（30mmol）、シクロヘキサノン1.472g（15mmol）、アジピン酸0.731g（5mmol）、N-ヒドロキシフタルイミド0.816g（5mmol）及びベンゾニトリル（150ml）からなる酸化反応混合物のモデル混合溶液に、26℃において、シクロヘキサン（20ml）と水（150ml）を加え完全混合の後、静置して分液し、さらにその有機層に水を加え完全混合の後、分液した。水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、シクロヘキサノンの有機層への回収率93%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率77%、アジピン酸の水層への抽出率98%の結果が得られた。

【0078】実施例2

シクロヘキサン2.548g（30mmol）、シクロヘキサノン1.472g（15mmol）、アジピン酸0.731g（5mmol）、N-ヒドロキシフタルイミド0.861g（5mmol）及び安息香酸メチル（140ml）からなる酸化反応混合物のモデル混合溶液に、26℃において、水（140ml）を加え完全混合の後、静置して分液し、さらにその有機層に水を加え完全混合の後、分液した。水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、シクロヘキサノンの有機層への回収率94%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率80%、アジピン酸の水層への抽出率97%の結果が得られた。

【0079】実施例3

シクロヘキサン4.028g（50mmol）、N-ヒドロキシフタルイミド0.816g（5mmol）、コバルト（II）アセチルアセトナートCo（AA）₂ 0.

21

0.15 g (0.025 mmol)、ベンゾニトリル (200 ml) の混合液を、酸素雰囲気下、100℃で6時間反応させたところ、シクロヘキサノン 2.946 g (35 mmol)、シクロヘキサノン 0.981 g (10 mmol)、アジピン酸 0.731 g (2 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド及びベンゾニトリルを含む反応混合液が得られた。この反応混合液に、26℃において、シクロヘキサノン (20 ml) と水 (150 ml) を加え、完全混合の後、水層と有機層とに分液させた。得られた有機層に、さらに水を加え、完全混合し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とを、ガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、シクロヘキサノンの有機層への回収率は94%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率 (反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準) は79%、アジピン酸の水層への抽出率は99%であった。

【0080】実施例4

アダマンタノール 25 g (164.2 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド 5.36 g (32.8 mmol)、バナジウム (III) アセチルアセトナート V (AA) 0.114 g (0.328 mmol)、ベンゾニトリル (150 ml)、酢酸 (150 ml) の混合液を、酸素雰囲気下、85℃で20時間反応させたところ、アダマンタノール 1.41 g (9.2 mmol)、アダマンタンジオール 13.9 g (82.6 mmol)、アダマンタントリオール 10.5 g (57.5 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド、ベンゾニトリル及び酢酸を含む反応混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ベンゾニトリルを加えて300 ml とし、26℃において、水300 ml を加え、完全混合の後、水層と有機層とに分液させた。得られた有機層に、さらに水を加え、完全混合し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、アダマンタノールの有機層への回収率は98%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率 (反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準) は80%、アダマンタンジオールの水層への抽出率は92%、アダマンタントリオールの水層への抽出率は99%であった。

【0081】実施例5

イソブタン (10 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド (1 mmol)、ベンゾニトリル (40 ml) の混合液を、酸素雰囲気下、90℃で4時間反応させて、t-ブタノール及びアセトンを含む反応混合液 (イソブタン転化率90%、t-ブタノール収率80%、アセトン収率5%) を得た。この反応混合液を40 ml の水で2回抽出し、水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、t-ブ

22

タノールの水層への抽出率は94%、アセトンの水層への抽出率は100%であった。また、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率 (反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準) は81%であった。有機層を濃縮して、溶媒及び未反応のイソブタンを除去し、N-ヒドロキシフタルイミドを回収した。

【0082】実施例6

1, 3-ブタジエン (10 mmol)、N-ヒドロキシフタルイミド (1 mmol)、ベンゾニトリル (40 ml) の混合液を、酸素雰囲気下、70℃で6時間反応させて、1, 4-ブテンジオールを含む反応混合液 (1, 3-ブタジエン転化率90%、1, 4-ブテンジオール収率72%) を得た。この反応混合液を40 ml の水で2回抽出し、水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、1, 4-ブテンジオールの水層への抽出率は93%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率 (反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準) は75%であった。有機層を濃縮して、溶媒及び未反応の1, 3-ブタジエンを除去し、N-ヒドロキシフタルイミドを回収した。

【0083】実施例7

トルエン 9.21 g (100 ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド 1.6 g (10 ミリモル)、コバルト (II) アセチルアセトナート Co (AA) 0.15 g (0.5 ミリモル)、酢酸 250 ml の混合物を、酸素雰囲気下、100℃で6時間反応させたところ、トルエンの転化率95%で、安息香酸が収率95%で得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ベンゾニトリル 400 ml と、3.8 g (95 ミリモル) の水酸化ナトリウムを含む水 400 ml とを加え、よく振り混ぜた後、静置して、2層に分液させた。得られた有機層に、さらに水 400 ml を加え、よく振り混ぜた後、静置して、2層に分液させた。有機層と、塩酸により酸性にした水層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、安息香酸の水層への抽出率は90% (安息香酸ナトリウムとして抽出)、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率 (反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準) は85%であった。

【0084】実施例8

2-メチルピリジン 9.3 g (100 ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド 1.6 g (10 ミリモル)、コバルト (II) アセチルアセトナート Co (AA) 0.15 g (0.5 ミリモル)、酢酸 250 ml の混合物を、酸素雰囲気下、100℃で6時間攪拌したところ、2-メチルピリジンの転化率82%で、2-ピリジンカルボン酸 (ピコリン酸) が収率77%で得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ベンゾニトリル 400 ml と水 400 ml とを加え、よく振り混ぜた後、静

置して、2層に分液させた。得られた有機層に、さらに水400mlを加え、よく振り混ぜた後、静置して、2層に分液させた。有機層と水層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、

2-ピリジンカルボン酸の水層への抽出率は85%、N-ヒドロキシフタルイミドの有機層への抽出率（反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準）は80%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 33/05
51/27
51/48
53/122
55/02
63/06
63/16
63/24
63/26
C 0 7 D 213/79
// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 C 33/05
51/27
51/48
53/122
55/02
63/06
63/16
63/24
63/26
C 0 7 D 213/79
C 0 7 B 61/00

3 0 0

